

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052972

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/058
C01B 31/12

(21)Application number : 11-226719

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

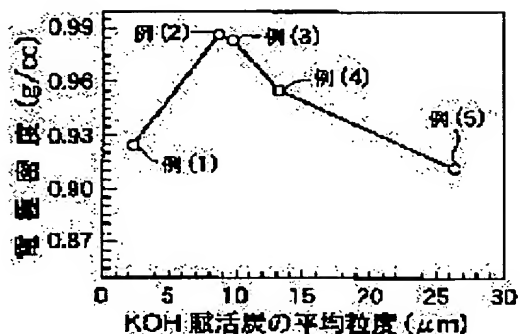
(72)Inventor : KOYAMA SHIGEKI
NOGUCHI MINORU

(54) MANUFACTURE OF ALKALI ACTIVATED CARBON FOR ELECTRODE OF ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkali activated carbon for the electrode of an electric double-layered capacitor capable of enhancing electrode density.

SOLUTION: At providing an alkali activated carbon, there are provided successively a process where a mesophase pitch lump is crushed to provide a pulverized powder, a process where the pulverized powder is processed for infusibility at 300-450° C in an atmospheric current, a process where the pulverized powder is carbonized at 600-900° C in an inert gas current to provide a carbide powder, a process where the carbide powder is alkali-activation processed at 500-1000° C in an inert gas atmosphere then a post-process provides an alkali activated carbon, and a process where the alkali activated carbon is crushed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

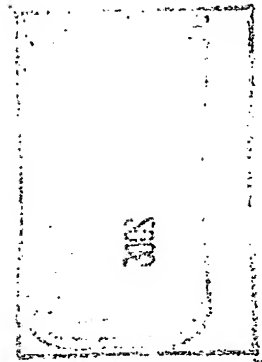
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52972

(P2001-52972A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A 4 G 0 4 6

C 0 1 B 31/12

C 0 1 B 31/12

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226719

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 小山 茂樹

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 野口 実

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(74) 代理人 100071870

弁理士 落合 健 (外1名)

Fターム (参考) 4G046 HA07 HB00 HB02 HB07 HC03

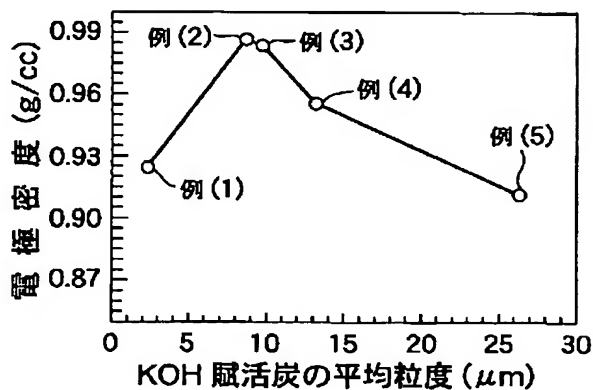
HC11 HC14

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサの電極用アルカリ賦活炭の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極密度を高めることのできる、電気二重層コンデンサの電極用アルカリ賦活炭を得る。

【解決手段】 アルカリ賦活炭を得るに当り、塊状メソフェーズピッチに粉碎処理を施して粉碎粉を得る工程と、粉碎粉に、大気気流中、300℃以上、450℃以下の条件で不融化处理を施す工程と、粉碎粉に、不活性ガス気流中、600℃以上、900℃以下の条件で炭化处理を施して炭化粉を得る工程と、炭化粉に、不活性ガス雰囲気中、500℃以上、1000℃以下の条件でアルカリ賦活処理を施し、次いで後処理を行ってアルカリ賦活炭を得る工程と、アルカリ賦活炭に粉碎処理を施す工程とを順次行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塊状メソフェーズピッチに粉碎処理を施して粉碎粉を得る工程と、前記粉碎粉に、大気気流中、300℃以上、450℃以下の条件で不融化处理を施す工程と、前記粉碎粉に、不活性ガス気流中、600℃以上、900℃以下の条件で炭化处理を施して炭化粉を得る工程と、前記炭化粉に、不活性ガス雰囲気中、500℃以上、1000℃以下の条件でアルカリ賦活処理を施し、次いで後処理を行ってアルカリ賦活性炭を得る工程と、前記アルカリ賦活性炭に粉碎処理を施す工程とを順次行うことを特徴とする、電気二重層コンデンサの電極用アルカリ賦活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層コンデンサの電極用アルカリ賦活性炭の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の電極用活性炭としては、その静電容量の増加を狙って、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活性炭が用いられている。

【0003】このアルカリ賦活性炭は、メソフェーズピッチを用いて紡糸を行うことにより繊維状物を製造し、次いでその繊維状物に不融化处理、それに次ぐ炭化处理を施し、その後、アルカリ賦活処理に次いで粉碎処理を行うか、または粉碎処理に次いでアルカリ賦活処理を行う、といった方法により製造されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来法によるアルカリ賦活性炭は、繊維状物を粉碎したものであるから、粉碎によりその長さが短くなっても、長さ方向の破断、つまり繊維端面を分断するような破断は起りづらく、また過粉碎は性能の劣化を招くこともあって、アルカリ賦活性炭は柱状をなす粒子を多く含むことになる。このようなアルカリ賦活性炭を用いて電極を構成すると、柱状粒子がランダムに分散してそれらの間に空隙が生じ易く、その結果、電極密度(g/cc)が低く、延いては電気二重層コンデンサの静電容量密度(F/cc)を高めることができない、という問題を生じた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の手段を採用することにより、電極密度を高めることが可能なアルカリ賦活性炭を得ることのできる前記製造方法を提供することを目的とする。

【0006】前記目的を達成するため本発明によれば、塊状メソフェーズピッチに粉碎処理を施して粉碎粉を得る工程と、前記粉碎粉に、大気気流中、300℃以上、450℃以下の条件で不融化处理を施す工程と、前記粉碎粉に、不活性ガス気流中、600℃以上、900℃以下の条件で炭化处理を施して炭化粉を得る工程と、前記炭化粉に、不活性ガス雰囲気中、500℃以上、1000℃以下の条件でアルカリ賦活処理を施し、次いで後処理を行ってアルカリ賦活性炭を得る工程と、前記アルカリ賦活性炭に粉碎処理を施す工程とを順次行うことを特徴とする、電気二重層コンデンサの電極用アルカリ賦活性炭の製造方法が提供される。

0℃以下の条件でアルカリ賦活処理を施し、次いで後処理を行ってアルカリ賦活性炭を得る工程と、前記アルカリ賦活性炭に粉碎処理を施す工程とを順次行う、電気二重層コンデンサの電極用アルカリ賦活性炭の製造方法が提供される。

【0007】前記方法により得られたアルカリ賦活性炭は、塊状メソフェーズピッチの粉碎粉を出発原料としていので、微小な塊状粒子よりなり、したがって電極においてはそれら微小塊状粒子が最密充填構造に近い構造をとるため電極密度を大いに高めることが可能である。

【0008】前記不融化处理において、その温度が300℃未満では、不融化が不十分であることから、次の炭化处理工程において粉碎粉が溶融し、一方、450℃を越えると酸化が過度に進行するため好ましくない。また炭化处理において、その温度が600℃未満では、次工程で得られるアルカリ賦活性炭の密度が低下し、一方、900℃を越えると炭化粉の賦活が非常に進行しにくくなる。さらにアルカリ賦活処理において、その温度が500℃未満では賦活が進行しにくく、一方、1000℃を越えると過度の賦活によりアルカリ賦活性炭の密度が低下すると共にその収率も悪化する。

【0009】

【発明の実施の形態】図1、2において、円筒型電気二重層コンデンサ1は、A1製容器2と、その容器2内に収容された電極巻回体3と、その容器2内に注入された電解液とを有する。容器2は有底筒形本体4と、その一端開口部を閉鎖する端子板5とよりなり、その端子板5に正、負端子6、7と安全弁8とが設けられている。

【0010】電極巻回体3は、正極積層帯9と負極積層帯10とを有する。その正極積層帯9は、アルミ箔よりなる帯状集電体11の両面に、それぞれ帯状分極性電極eを導電性接着剤を用いて貼付し、一方の帯状分極性電極eにPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）よりなる第1のセパレータ13を重ね合せたものである。これら一対の分極性電極eにより帯状正極12が構成される。また第1のセパレータ13に電解液が含浸保持される。負極積層帯10は、アルミ箔よりなる帯状集電体14の両面に、それぞれ帯状分極性電極eを導電性接着剤を用いて貼付し、一方の帯状分極性電極eにPTFEよりなる第2のセパレータ16を重ね合せたものである。これら一対の分極性電極eにより帯状負極15が構成される。また第2のセパレータ16に電解液が含浸保持される。

【0011】電極巻回体3の製造に当っては、正極積層帯9の、露出している分極性電極eに負極積層帯10の第2のセパレータ16を重ね合せ、その重ね合せ物を、正極積層帯9の第1のセパレータ13が最外側に位置するように渦巻き状に巻回するものである。

【0012】電解液としては、ハウフツ化第4アンモニウム化合物、例えばTEMA・BF₄ [(C₂H₅)₃N⁺・BF₄⁻]

$\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ （ホウフ化トリエチルメチルアンモニウム）、溶質]のPC（プロピレンカーボネート、溶媒）溶液が用いられる。

【0013】電極用活性炭としてはメソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活炭が用いられ、そのアルカリ賦活炭は以下の方法により製造される。

【0014】即ち、塊状メソフェーズピッチに粉碎処理を施して粉碎粉を得る工程と、粉碎粉に、大気気流中、 300°C 以上、 450°C 以下の条件で不融化处理を施す工程と、粉碎粉に、不活性ガス気流中、 600°C 以上、 900°C 以下の条件で炭化处理を施して炭化粉を得る工程と、炭化粉に、不活性ガス雰囲気中、 500°C 以上、 1000°C 以下の条件でアルカリ賦活処理を施し、次いで後処理を行ってアルカリ賦活炭を得る工程と、アルカリ賦活炭に粉碎処理を施す工程とを順次行うものである。

【0015】なお、処理時間は、不融化处理、炭化处理およびアルカリ賦活処理において、それぞれ0.5時間以上、10時間以下が望ましい。何れの処理においても、処理時間の下限値未満では、所期の目的を達成することができず、一方、処理時間の上限値を越えると処理物の特性が損われるおそれがある。

【0016】前記方法により得られたアルカリ賦活炭は、塊状メソフェーズピッチの粉碎粉を出発原料として、微小な塊状粒子よりなり、したがって帯状正、負極12、15においてはそれら微小塊状粒子が最密充填構造に近い構造をとるため電極密度を大いに高めることが可能である。

【0017】以下、具体例について説明する。

〔実施例〕 先ず、メソフェーズピッチを原料とするアルカリ賦活炭、実施例ではKOH賦活炭を次のような方法で製造した。

【0018】（a）塊状メソフェーズピッチに室温下で粉碎処理を施して平均粒径 $300\mu\text{m}$ の粉碎粉を製造し、次いで粉碎粉に、大気気流中、 350°C 、2時間の不融化处理を施し、その後、粉碎粉に、窒素気流中、 700°C 、1時間の炭化处理を施して炭化粉を得た。

（b）炭化粉と、その炭素重量の2倍量のKOHとを混合し、次いで混合物に窒素雰囲気中、 800°C 、5時間のアルカリ賦活処理としてのカリウム賦活処理を施し、その後、混合物の、塩酸による中和、洗浄および乾燥といった後処理を行ってKOH賦活炭を得た。（c）KOH賦活炭にジェットミルによる粉碎処理を施して、所定の平均粒径を持つ微細なKOH賦活炭を得た。以下、この微細KOH賦活炭を単にKOH賦活炭と言う。

【0019】所定の平均粒径を有するKOH賦活炭、黒鉛粉末（導電フィラ）およびPTFE（バインダ）を85：12.5：2.5の重量比となるように秤量し、次いでその秤量物を混練し、その後、混練物を用いて圧延を行い、厚さ $175\mu\text{m}$ の電極シートを製作した。電極シートから幅95mm、長さ1500mmの複数の帯状分極性電極eを切出し、これら2枚の帯状分極性電極eと、幅105mm、長さ1500mm、厚さ $40\mu\text{m}$ の帯状集電体11と、導電性接着剤とを用い、またPTFEよりなる厚さ $75\mu\text{m}$ の第1のセパレータ13を用いて正極積層帯9を製作した。さらに、前記同様の2枚の帯状分極性電極eと、帯状集電体14と、導電性接着剤とを用い、また厚さ $75\mu\text{m}$ の第2のセパレータ16を用いて負極積層帯10を製作した。

【0020】そして、正極積層帯9の、露出している帯状分極性電極eに負極積層帯10の第2のセパレータ16を重ね合せ、その重ね合せ物を、正極積層帯9の第1のセパレータ13が最外側に位置するように渦巻き状に巻回して、電極巻回体3を製造し、この電極巻回体3と、1.5モルのTEMA・BF₄をPC溶液に溶解した電解液とを内径50mm、長さ130mmの容器2の有底筒型本体4内に入れ、その開口部を端子板5を用いて閉鎖して円筒型電気二重層コンデンサ1を得た。その閉鎖の際に正極積層帯9および負極積層帯10の両集電体11が端子板5の正端子6および負端子7にそれぞれ接続される。同様の方法で、さらに4個の円筒型電気二重層コンデンサ1を製造した。これらのコンデンサ1を例（1）～（5）とする。

〔比較例〕メソフェーズピッチを用いて紡糸を行うことにより平均直径 $10\mu\text{m}$ の繊維状物を製造し、次いでその繊維状物に前記実施例の場合と同一条件で不融化处理、炭化处理、アルカリ賦活処理および粉碎処理を順次行って所定の平均粒径を持つKOH賦活炭を得た。

【0021】次いで、前記実施例と同様の方法で5個の円筒型電気二重層コンデンサ1を製造した。これらのコンデンサ1を例（6）～（10）とする。

〔電気二重層コンデンサの性能〕表1は、電気二重層コンデンサ1の例（1）～（10）に関するKOH賦活炭の平均粒径、帯状正、負極12、15、したがって分極性電極eの電極密度および静電容量密度（F/cc）を示す。なお、KOH賦活炭の平均粒径は粒度分布測定装置を用いて測定されたものであり、また充電は 45°C 雰囲気中、2.5Vにて行われた。

【0022】

【表1】

	平均粒径 (μm)	電極密度 (g/cc)	静電容量密度 (F/cc)
例(1)	236	0.924	33.6
例(2)	864	0.987	36.0
例(3)	9.8	0.983	35.7
例(4)	13.23	0.956	34.8
例(5)	26.28	0.913	33.0
例(6)	1.03	0.832	29.9
例(7)	7.67	0.865	31.1
例(8)	9.7	0.863	31.4
例(9)	14.45	0.845	30.7
例(10)	28	0.779	28.4

【0023】図3は、実施例における分極性電極e表面の顕微鏡組織を示す。図3より、微小な塊状粒子が最密充填構造に近い構造をとっていることが判る。

【0024】図4は比較例における分極性電極e表面の顕微鏡組織を示す。図4より、柱状粒子がランダムに分散して、それらの間に空隙が生じていることが判る。

【0025】図5、6は、表1に基づいて例(1)～(5)および例(6)～(10)について、平均粒径と電極密度との関係をそれぞれグラフ化したものである。図5に示すように、実施例によるKOH賦活炭を用いると、例(2)、(3)のように電極密度を約 1g/cc まで高めることができるが、比較例の場合は、例(7)、(8)のように電極密度は約 0.9g/cc に止まる。

【0026】表1、図5、6から明らかなように、実施例によるKOH賦活炭を用いた例(1)～(5)は比較例によるKOH賦活炭を用いた例(6)～(10)に比べて電極密度が高く、またこれに応じて静電容量密度も高くなっている。これは、図3、4にも示したようにKOH賦活炭の粒子形状の違いに起因する。

【0027】次に、例(1)～(5)において最も高い電極密度を有する例(2)と、例(6)～(10)において最も高い電極密度を有する例(7)について、サイクル試験を行って静電容量劣化率および内部抵抗上昇率を調べたところ、図7、8の結果を得た。サイクル試験に当っては、 45°C 雰囲気下、 2.5V 、 30A で20分間の充電を行い、次いでゼロファラッドまで放電し、これを1サイクルとして200サイクル繰返した。

【0028】図7、8から明らかなように、例(2)は例(7)に比べて静電容量劣化率および内部抵抗上昇率が共に低いことが判る。これは、メソフェーズピッチを原料とするKOH賦活炭は、充、放電の繰返し初期において膨脹する、といった特性を有するため、その膨脹に起因して、例(2)においては電極密度がさらに上昇し、その降下が経時的に極めて緩慢となるが、例(7)においては前記膨脹による柱状粒子相互の離間、それに伴う空隙の拡大が経時的に速く進行することによる、と考えられる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば前記のような手段を採用することによって、微小塊状粒子よりなるアルカリ賦活炭を得ることができ、これにより電極密度を高めて電気二重層コンデンサの特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型電気二重層コンデンサの要部破断斜視図である。

【図2】図1の2-2線断面図である。

【図3】分極性電極の一例における表面の顕微鏡組織図である。

【図4】分極性電極の他例における表面の顕微鏡組織図である。

【図5】KOH賦活炭の平均粒径と電極密度との関係の一例を示すグラフである。

【図6】KOH賦活炭の平均粒径と電極密度との関係の他例を示すグラフである。

【図7】サイクル数と静電容量劣化率との関係を示すグ

ラフである。

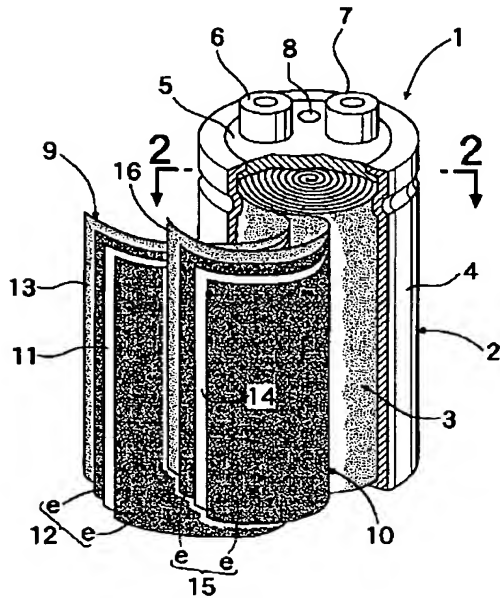
【図8】サイクル数と内部抵抗上昇率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

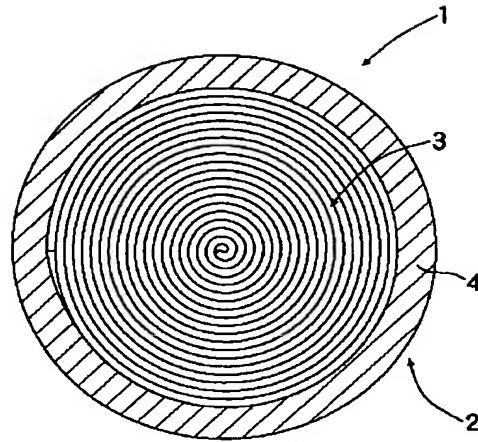
- 1 円筒型電気二重層コンデンサ
2 容器

- 3 電極巻回体
11, 14 帯状集電体
12 帯状正極
15 帯状負極
13, 16 セパレータ

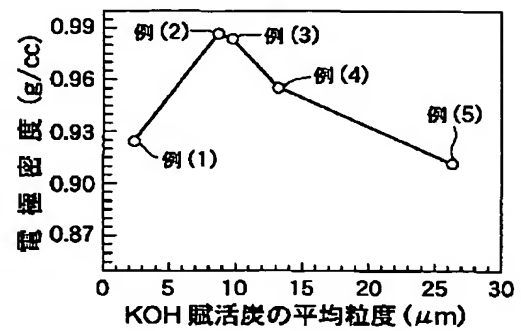
【図1】



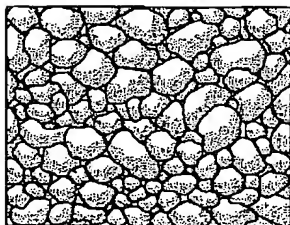
【図2】



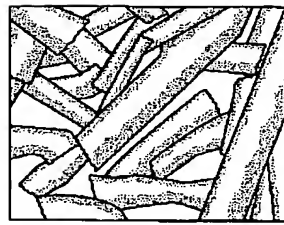
【図5】



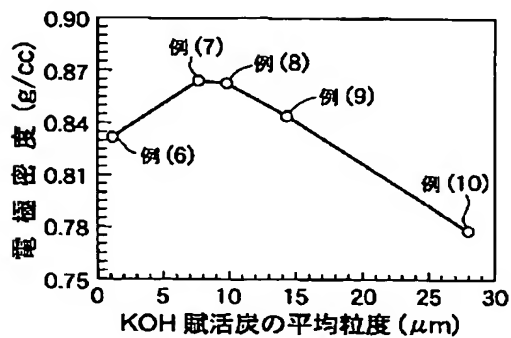
【図3】



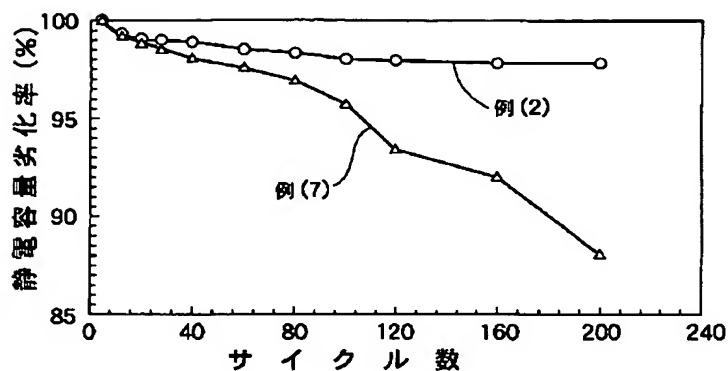
【図4】



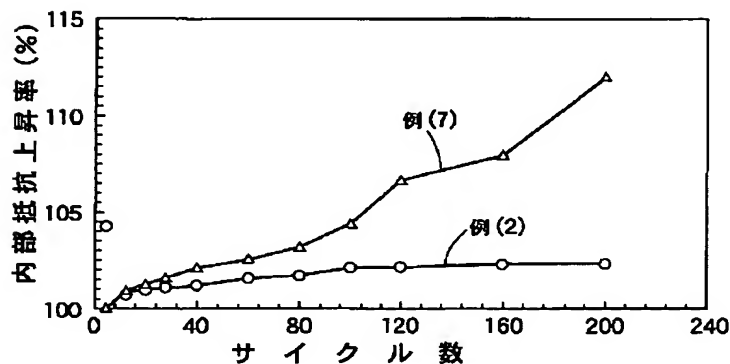
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成12年10月18日(2000. 10. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】次いで、前記実施例の場合と同様の方法で5個の円筒型電気二重層コンデンサ1を製造した。これらのコンデンサ1を例(6)～(10)とする。

【電気二重層コンデンサの性能】表1は、電気二重層コンデンサ1の例(1)～(10)に関するKOH賦活炭の平均粒径、帯状正、負極12、15、したがって分極性電極eの電極密度および静電容量密度(F/cc)を示す。なお、KOH賦活炭の平均粒径は粒度分布測定装置を用いて測定されたものであり、また充電は45℃雰囲気下、2.5Vにて行われた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】図3は、例(2)における分極性電極e表面の顕微鏡組織を示す。図3より、微小な塊状粒子が最密充填構造に近い構造をとっていることが判る。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】図4は例(7)における分極性電極e表面の顕微鏡組織を示す。図4より、柱状粒子がランダムに分散して、それらの間に空隙が生じていることが判る。